

Estudo Eletroquímico da Formação de Radical Fenoxil em Complexo Utilizando o Íon Metálico Manganês(III)

Tamires D. de Oliveira (PG)^{*1}, Natália A. Cabeza (PG)¹, Lis R. V. Favarin (PG)², Geziel R. Andrade (PG)², Antônio Rogério Fiorucci (PQ)¹, Ademir Neves (PQ)³, Ademir dos Anjos (PQ)¹.
E-mail: tamires_tdo@hotmail.com

¹PPGRN. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária, CEP 79804-970, Dourados/MS.

²FACET. Universidade Federal da Grande Dourados, Cidade Universitária, CEP 79804-970, Dourados/MS.

³LABINC. Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, CEP 88040-900, Florianópolis/SC.

Palavras Chave: Composto de Coordenação, Voltametria, Ligante.

Introdução

Os metais são de extrema importância para os organismos vivos, pois apresentam diversas funções, desempenhadas principalmente em sua forma iônica. O manganês tem grande essencialidade, encontrando-se presente em diversas metaloenzimas como na superóxido dismutase, onde atua exercendo uma grande variedade de funções. Na maioria dos mecanismos enzimáticos são encontradas espécies metalo-radicalares, como por exemplo, as baseadas em radicais fenoxil. A síntese de complexos metálicos a partir dos quais se possam obter espécies radicalares coordenadas é um estudo de grande interesse, pois facilita o entendimento do comportamento das mesmas. Nesse contexto foi realizada a síntese de um composto de coordenação utilizando o íon metálico Mn(III) e o ligante N,O-doador hexadentado N,N',N,N'-bis[2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbenzil](2-piridilmetil)-1-3-diaminopropano, e realizada sua caracterização, tendo como principal foco a análise eletroquímica, onde se pode observar a formação de radical fenoxil.

Resultados e Discussão

A síntese do complexo foi realizada na estequiometria 1:1 ligante/metálico (MnCl₂·4H₂O) em solução metanólica, sob agitação e leve aquecimento. Foi adicionado KClO₄ como contra-íon. Após alguns dias, um precipitado microcristalino violeta foi obtido, sendo filtrado, lavado, seco e devidamente caracterizado. **Análise elementar de CHN calculada** para MnC₄₅H₆₂N₄O₂·ClO₄·H₂O. MM = 863,42 g. mol⁻¹, C = 62,60; H = 7,47; N = 6,49 %. **Encontrada:** C = 62,99; H = 7,22; N = 6,74 %. **IV (KBr), em cm⁻¹:** 3550-3300 (νO-H); 2951 (νC-H, *terc*-butil); 1604-1437 (νC=N, C=C, aromáticos); 1361 (δC-H, *terc*-butil); 1250 (νC-O, fenol); 1103 (νCl-O, ClO₄); 883 (δC-H, aromáticos); 763 (δC-H, piridina). Na análise eletroquímica de voltametria cíclica (Figura 1), observa-se a presença de dois pares redox Epal/Epcl (-0,4832 e -0,5455 V vs Fc⁺/Fc) e Epall/Epcll (0,41 e 0,3448 V vs Fc⁺/Fc), onde o primeiro par pode estar relacionado ao processo de oxirredução MnII/MnIII, e o segundo par

pode ser atribuído a formação reversível de dois radicais fenoxila coordenados. Observa-se também que ambos os processos são dependentes da velocidade de varredura, o que indica um mecanismo com possível dependência química.

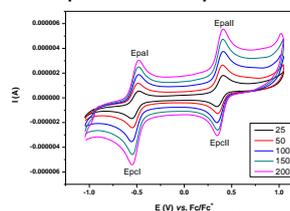


Figura 1 – Voltamogramas cíclicos do complexo.

A técnica de voltametria por diferencial de pulso (DP), por possuir maior sensibilidade apresentou três pares redox, os quais foram atribuídos Epal/Epcl (-0,5328 e 0,574 V vs Fc⁺/Fc) e Epall/Epcll (0,357 e 0,316 V vs Fc⁺/Fc) conforme já observado na análise de voltametria cíclica aos pares reversíveis MnII/MnIII e radicais fenoxila, respectivamente; já o terceiro par observado Epalll/Epclll (1,144 e 1,239 V vs Fc⁺/Fc) pode ser atribuído ao par MnIII/MnIV ou a reação redox fenoxila/fenoxil.

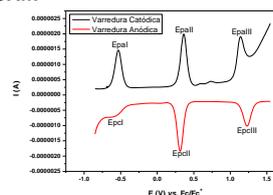


Figura 2 – Voltamogramas via diferencial de pulso do complexo.

Conclusões

O complexo obtido serve como modelo para o estudo acerca da reatividade e estabilidade de radicais fenoxil. Outras análises devem ser realizadas para melhor elucidação da estrutura e comportamento do composto.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES, ao PPGRN/UEMS, e a FUNDECT.

dos Anjos, A.; Bortoluzzi, A. J.; Caro, M. S. B. et al. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 1540.

Arndt, A.; Borella, M. I.; Espósito, B. P. *Chemosphere*. 2014, 96, 46.